

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321791

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

C25D 3/02
B23H 3/00
B23H 5/08
C23C 18/16
C23C 22/05
C25D 1/00
C25D 11/04
C25D 13/10
C25F 3/16

(21)Application number : 2000-253572

(71)Applicant : YOSHIDA HIDEO
MIYATA SEIZO
ASAI YOSHIHIRO

(22)Date of filing : 24.08.2000

(72)Inventor : YOSHIDA HIDEO
MIYATA SEIZO
SONE MASATO
IWA O FUMIKO
ASAI YOSHIHIRO
ASAI HIROSHIGE

(54) ELECTROCHEMICAL REACTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel electrochemical reaction method which provides high reactivity, can efficiently cause reaction, and is environmentally favorable as the method reduces production amount of waste solutions of an electrolytic solution, cleaning solution, etc., or does not produce the waste solutions at all, and which does not require cleaning of electrodes, etc., with a cleaning solution after the reaction.

SOLUTION: The method comprises conducting reaction in a bath containing a substance made into a supercritical state and the electrolytic solution and if necessary, a surfactant and shifting the substance made into the supercritical state to the pre-supercritical state.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-321791

(P2003-321791A)

(43)公開日 平成15年11月14日(2003.11.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 2 5 D 3/02		C 2 5 D 3/02	3 C 0 5 9
B 2 3 H 3/00		B 2 3 H 3/00	4 K 0 2 2
	5/08	5/08	4 K 0 2 3
C 2 3 C 18/16		C 2 3 C 18/16	Z 4 K 0 2 6
	22/05	22/05	
審査請求 有 請求項の数13 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-253572(P2000-253572)

(22)出願日 平成12年8月24日(2000.8.24)

(71)出願人 500398289

吉田 英夫

東京都東村山市久米川町5-33-6

(71)出願人 591004733

宮田 清蔵

東京都西東京市下保谷3丁目18番26号

(71)出願人 599036727

浅井 美博

東京都小金井市東町2-11-4

(74)代理人 100081271

弁理士 吉田 芳春

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学的反応方法

(57)【要約】

【課題】 反応性が高くかつ効率的に反応させることができ、また電解質溶液、洗浄液等の廃液の発生量が少なく、又は全く発生しないため環境的に好ましく、さらに反応後に洗浄液で電極等を洗浄する必要がない、新規な電気化学的反応方法を提供すること。

【解決手段】 超臨界状態とした物質と、電解質溶液と、必要に応じて界面活性剤とを含む浴中で反応を行い、反応を終えた後に、超臨界状態とした物質を臨界前の状態に移行させる方法からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界状態とした物質と、電解質溶液とを含む浴中で反応させることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項2】 超臨界状態とした物質と、電解質溶液と、界面活性剤とを含み乳濁させた浴中で反応させることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の電気化学的反応方法において、超臨界状態とした物質が、二酸化炭素、3フッ化メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、メチルエーテル、クロロホルムから選ばれる一つ以上であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか記載の電気化学的反応方法において、反応を終えた後、超臨界状態の物質を臨界点以下の状態へ移行させることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電気メッキであることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電鍍であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、陽極酸化皮膜の形成であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項8】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電解研磨であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項9】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電解加工であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項10】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電気泳動塗装であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項11】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電解精錬であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項12】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、化成処理であることを特徴とする電気化学的反応方法。

【請求項13】 請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、無電解メッキであることを特徴とする電気化学的反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的反応方法に関する。なお、本発明でいう電気化学的反応とは、電荷（イオン、電子）の移動、授受を伴う化学反応をいい、したがって外部電界を加えることによって起きる電気分解、電気泳動等の現象を利用したいわゆる電気化学

反応のみならず、例えば無電解メッキ等の、電界を加えずに行う酸化還元反応をも含むものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電気化学的な手法による反応方法が多数知られている。その代表的なものとして電気メッキが挙げられる。電気メッキは、製品の装飾、防食、耐食、防錆等の工業的用途に決定的な役割を果たしている。また、特定の金属を大量生産する方法としては電解精錬が挙げられる。その他、外部電界を加えるものとしては、陰極処理として電鍍、電気泳動塗装等が挙げられ、陽極処理としてはアルミニウムの陽極酸化皮膜の形成、電解研磨、電解加工、電気泳動塗装等が挙げられる。さらに、外部電界を加えないものとしては、無電解メッキ、化成処理等を挙げることができる。

【0003】上述したような種々の電気化学的反応方法については、その反応効率を向上させ、あるいは皮膜の均一性、つきまわり性を向上させることを目的として、従来様々な検討がなされている。その一つとして、界面活性剤を用いる方法が知られている。界面活性剤は、電気化学反応による生成ガスの抑制、水きり剤として、またシミの発生の抑制、乾燥の補助等に重要な役割を果たしている。また界面活性剤を用いることで従来補助電極を用いたような弱電流部をも補助電極を用いずに高い電気特性をもって反応させることができる。この効果は、消費電力を下げ、析出・溶解速度を上げ、結果としてレベリング効果を高めることに寄与している。しかし、上記界面活性剤は、価格や工程等の諸理由から現実には使用されていない。それゆえ、反応性、反応効率を高め、皮膜の均一性、つきまわり性を向上させるための新技術の開発が望まれていた。

【0004】また、電気メッキ等の電気化学的反応の技術分野においては、使用後のメッキ液等の廃液処理の問題が依然として残っており、環境問題の高まりから早急に解決すべき問題として考えられている。廃液処理は、廃液中の含有毒物の分解、廃液中からの有害物の分離除去、分離された物質の処理・処分の三段階に分かれている。特に廃液中からの有害物の分離に関しては廃液に薬品を加えて有害物を固体の状態にして分離する方法が多くとられている。この方法は、一般に能率の悪い大掛りな設備を用いて行っていることが多い。また現在では、世界的に規制の強化が行われてきており、既存の技術では廃液処理の問題に対応できなくなっている。

【0005】さらに従来は、反応を行った後に、メッキした電極等の目的物を洗浄する必要があった。この洗浄工程は、通常、水中ですすいだり、流水にさらす等して行われており、工程が煩雑になるという問題があった。また、洗浄に用いた液が多量の廃液となり、上述のような廃液処理の問題を招いていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の状況に鑑

10

20

30

40

50

み、本発明は、反応性が高くかつ効率的に反応させることができ、また電解質溶液、洗浄液等の廃液の発生量が少なく、又は全く発生しないため環境的に好ましく、さらに反応後に洗浄液で電極等を洗浄する必要がない、新規な電気化学的反応方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の電気化学的反応方法は、請求項1として、超臨界状態とした物質と、電解質溶液とを含む浴中で反応させることを特徴とする。ここで超臨界状態とは、状態図で温度、圧力、エントロピー線図の臨界点より上の温度・圧力下にある状態をいい、気体でも液体でもない性質を示す。

【0008】上記手段によれば、高い拡散定数を有する超臨界物質により、浴が均質化され、電極等の周辺にイオンが効率よく供給されて反応性が高まる。また、電解質溶液が少量で済むため、処理すべき廃液の量が抑えられる。

【0009】また、請求項2の電気化学的反応方法は、超臨界状態とした物質と、電解質溶液と、界面活性剤とを含む乳濁させた浴中で反応させることを特徴とする。

【0010】上記手段によれば、界面活性剤を加えて乳濁させることにより、超臨界状態とした物質と電解質溶液とがより均一に分散し、電極等の表面における反応効率が向上する。

【0011】また、請求項3は、請求項1又は2記載の電気化学的反応方法において、超臨界状態とした物質が、二酸化炭素、3フッ化メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、メチルエーテル、クロロホルムから選ばれる一つ以上であることを特徴とする。

【0012】上記手段によれば、実用性等の観点から、超臨界状態とする物質の種類が最適化される。

【0013】また、請求項4は、請求項1～3のいずれか記載の電気化学的反応方法において、反応を終えた後、超臨界状態の物質を臨界点以下の状態へ移行させることを特徴とする。

【0014】上記手段によれば、反応を終えた後に、減圧する等して超臨界状態の物質を急激に気化又は液化させることにより、激しく系に流れが生じ、電極等の表面の不純物が吹き飛ばされて洗浄される。

【0015】さらに、本発明の請求項5～13に係る反応方法は、請求項1～4のいずれか記載の電気化学的反応方法において、浴中での反応が、電気メッキ、電鍍、陽極酸化皮膜の形成、電解研磨、電解加工、電気泳動塗装、電解精錬、化成処理、及び無電解メッキの各方法であることを特徴とする。

【0016】上記手段によれば、本発明を適用可能な工業分野が特定される。すなわち、上記電解メッキ等の各工業分野において、電解浴（その他メッキ浴、処理液等）中に、超臨界状態とした物質と、電解質溶液と、必

要に応じて界面活性剤とを含むことにより、反応が効率的に行われる。

【0017】

【発明の実施の形態】次に、実施の形態に基づき本発明を詳細に説明する。なお、以下の実施の形態は、反応させる浴中に電極を設置して外部電界を加える場合であり、したがって、電気メッキ、電鍍、陽極酸化皮膜の形成、電解研磨、電解加工、電気泳動塗装、電解精錬等の各方法に共通して適用することができる。また、無電解メッキ、化成処理等の外部電界を加えない場合であっても、陰極及び陽極に替えて被メッキ物（被処理物）を浸漬させることにより、電界を加える場合と同様にして実施することができる。

【0018】まず、実施の形態（1）について説明する。図1は反応過程を示す図である。図1において

（a）は反応前、（b）は反応中、（c）は反応後の各状態を表している。まず（a）の状態では、反応させる浴中に電解質溶液1と、臨界点以下の物質2とを含んでいる。この状態から、（b）の状態、すなわち臨界点以下の物質2を超臨界状態に移行させ、電解質溶液と相溶した均一状態3にする。あるいは浴中に界面活性剤を加えて乳濁させた状態とすることもできる。なお、超臨界状態にするためには、通常、コンプレッサーや熱交換器等を用いて、圧力、温度を上げることにより行う。

【0019】電極4の表面は、温度・圧力を上げて超臨界状態とする過程で、系に生じた流れのため自然に脱脂洗浄される。したがって、従来、反応工程前に予め行っていた電極4の脱脂作業を省略することができる。従来の脱脂作業は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリクロロエタン等の溶剤を用いて行っているが、これらの溶剤は毒性が強く、環境汚染を引き起こす恐れがあり、安全面にも問題があった。本発明により、上記溶剤系脱脂剤が不要となるため、環境保全型のシステムを実現することができる。なお、以上の説明は、従来と同様に電極を予め脱脂洗浄することを妨げるものではない。

【0020】続いて、（b）の状態で行う。超臨界状態とした物質は、高い拡散定数を有するため、電解質溶液中の金属イオン等が電極4の周囲に効率良く供給され、電極4の表面の析出・溶解速度が大きくなる。また、系が常に均質化されるため、つきまわり性、皮膜の均一性も向上する。さらに、高い反応効率は維持しつつ、使用する電解質溶液1は少量で済むため、処理すべき廃液の量を削減でき、環境保全、コストの面で好ましい。

【0021】次に、反応を行った後、減圧するか又は温度を下げることにより、超臨界状態の物質を、再び臨界点以下の状態へ移行させ、（c）の相分離した状態とする。この過程で、超臨界状態の物質が急激に気化又は液化するため系に激しい流れが生じ、それに伴い電極4表

面の不純物が吹き飛ばされて洗浄される。したがって、反応を行った後に従来行っていた水等による洗浄が不要となり、洗浄に用いた水等の廃液が生じない。なお、相分離した電解質溶液1は回収し、反応により失われた電解質を適宜補充し濃度を調整した上で再利用することができる。

【0022】次に、反応させる浴中の各成分についてそれぞれ説明する。まず、超臨界状態とする物質は、特に限定されるものではなく、その物質に固有の臨界温度、臨界圧力を考慮して、従来知られた気体、液体物質の中から適宜選択して用いることができる。具体例として、二酸化炭素、3フッ化メタン（フルオロホルム）、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、メチルエーテル、クロロホルム等を挙げることができる。その中でも二酸化炭素が、コスト、安全性、臨界条件等の点で最も好ましく用いられる。例えば、二酸化炭素は、臨界温度304.5 K、臨界圧力7.387 MPaであり、それ以上の範囲で超臨界状態に移行する。

【0023】なお、上記の二酸化炭素等の超臨界流体については、塗装技術や塗料に応用することが既に提案されている。具体的には、特開平5-132656号公報、特開平8-231903号公報、特表平9-503158号公報に、ペイント、エナメル、ラッカー、ワニス、接着剤、化学薬剤、剥離剤、保護油、非水系洗浄剤、農業用コーティング等の成分として用いることが開示されている。しかし、本発明のように電気化学的反応における浴として用いることを示唆するものは皆無である。

【0024】次に、電解質溶液としては、溶媒に対して、一種又は二種以上の金属の塩、有機電解質、リン酸等の酸、アルカリ物質等の各種電解質を溶解させたものが用いられる。上記溶媒は、極性溶媒であれば特に限定されるものではなく、具体例として、水、エタノール、メタノール等のアルコール類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の直鎖状カーボネート類、あるいはこれらの混合溶媒が挙げられる。

【0025】金属の塩としては、析出させようとする金属、合金、酸化物の種類等を考慮して適宜選択すれば良い。電気化学的に析出させることができる金属としては、Cu、Zn、Ga、As、Cr、Se、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ru、Rh、Pd、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、W、Po、Re、Os、Ir、Pt等が挙げられる。また、有機電解質としては、ポリアクリル酸等の陰イオン系電解質、ポリエチレンイミン等の陽イオン系電解質が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0026】電解質溶液には、上記物質の他にも、溶液の安定化等を目的として一種又はそれ以上の物質を含む

ことができる。具体的には、(1)析出する金属のイオンと錯塩をつくる物質、(2)電解質溶液の導電性をよくするための無関係塩、(3)電解質溶液の安定剤、(4)電解質溶液の緩衝剤、(5)析出金属の物性を変える物質、(6)陰極の溶解を助ける物質、(7)電解質溶液の性質あるいは析出金属の性質を変える物質、(8)二種以上の金属を含む混合溶液の安定剤等を挙げることができる。

【0027】さらに具体的に、主な電気化学的反応方法における電解質溶液の主成分を挙げれば以下の通りであるが、これらに限定されるものではない。

【0028】銅を析出させる場合；(1)結晶硫酸銅及び硫酸、(2)ホウフッ化銅及びホウフッ酸、(3)シアン化銅及びシアン化ソーダ、(4)ピロリン酸銅、ピロリン酸カリウム、及びアンモニア水

ニッケルを析出させる場合；(1)硫酸ニッケル、塩化アンモニウム、及びホウ酸、(2)硫酸ニッケル、塩化ニッケル、及びホウ酸、(3)スルファミン酸ニッケル、塩化ニッケル、及びホウ酸

クロムを析出させる場合；(1)クロム酸及び硫酸、(2)クロム酸、酢酸バリウム、及び酢酸亜鉛

亜鉛を析出させる場合；(1)硫酸亜鉛、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、ホウ酸、及びデキストリン、(2)酸化亜鉛、シアン化ソーダ、及び苛性ソーダ、(3)2)酸化亜鉛及び苛性ソーダ

カドミウムを析出させる場合；(1)酸化カドミウム、シアン化ソーダ、ゼラチン、及びデキストリン

スズを析出させる場合；(1)硫酸第一スズ、硫酸、クレゾールスルホン酸、β-ナフトール、及びゼラチン、(2)すず酸カリ及び遊離苛性カリ

銀を析出させる場合；(1)シアン化銀及びシアン化カリ

金を析出させる場合；(1)金、シアン化カリ、炭酸カリ、及びリン酸水素カリ

白金を析出させる場合；(1)塩化白金酸、第二リン酸アンモニウム、及び第二リン酸ソーダ、(2)塩化白金酸及び酢酸塩

ロジウムを析出させる場合；(1)濃硫酸及びロジウム、(2)リン酸及びリン酸ロジウム

ルテニウムを析出させる場合；(1)ルテニウム錯体、黄銅を析出させる場合；(1)シアン化第一銅、シアン化亜鉛、シアン化ナトリウム、及び炭酸ナトリウム

スズ鉛合金を析出させる場合；(1)スズ、鉛、遊離ホウフッ酸、及びペプトン、(2)スズ、鉛、遊離ホウフッ化水素酸、及びペプトン

鉄ニッケル合金を析出させる場合；(1)スルファミン酸ニッケル、スルファミン酸第一鉄、及び酢酸ナトリウム

コバルト燐を析出させる場合；(1)塩化コバルト、亜リン酸、及びリン酸

【0029】また、上述したような、超臨界状態とする物質及び電解質溶液の、浴中での仕込み比は特に限定されるものではなく、電解質溶液の濃度や反応条件等を考慮して適宜設定することができる。しかし、電解質溶液が少な過ぎると反応が進み難くなるため、臨界点以下の物質2に対して少なくとも0.01wt%以上の電解質溶液1を含むことが好ましい。

【0030】さらに、反応させる浴中には、上述したような超臨界状態とする物質及び電解質溶液に加えて、界面活性剤を含むことができる。例えば、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を選択した場合、二酸化炭素は無極性であるので電解質溶液とは非相溶であり、そのため、超臨界状態に移行させたときに通常は相分離してしまう。そこで界面活性剤を加えることにより、系を乳濁させて均一とし、反応効率を向上させるものである。界面活性剤としては、従来知られた陰イオン性、非イオン性、陽イオン性、及び両性イオン性界面活性剤の中から、少なくとも一種以上を適宜選択して使用することができる。

【0031】陰イオン性界面活性剤としては、石鹼、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩、フェニルエーテル硫酸エステル塩、メチルタウリン酸塩、スルホコハク酸塩、エーテルスルホン酸塩、硫酸化油、リン酸エステル、パーフルオロオレフィンスルホン酸塩、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸塩、パーフルオロアルキル硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル硫酸エステル塩、パーフルオロフェニルエーテル硫酸エステル塩、パーフルオロメチルタウリン酸塩、スルホパーフルオロコハク酸塩、パーフルオロエーテルスルホン酸塩等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0032】上記陰イオン性アニオン界面活性剤の塩のカチオンとしては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、テトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、電解可能な陽イオンであれば用いることができる。

【0033】非イオン性界面活性剤としては、C1~25アルキルフェノール系、C1~20アルカノール、ポリアルキレングリコール系、アルキロールアミド系、C1~22脂肪酸エステル系、C1~22脂肪族アミン、アルキルアミンエチレンオキシド付加体、アリールアルキルフェノール、C1~25アルキルナフトール、C1~25アルコキシ化リン酸（塩）、ソルビタンエステル、スチレン化フェノール、アルキルアミンエチレンオキシド/プロピレンオキシド付加体、アルキルアミノオキサイド、C1~25アルコキシ化リン酸（塩）、パーフルオロニルフェノール系、パーフルオロ高級アルコ

ール系、パーフルオロポリアルキレングリコール系、パーフルオロアルキロールアミド系、パーフルオロ脂肪酸エステル系、パーフルオロアルキルアミンエチレンオキシド付加体、パーフルオロアルキルアミンエチレンオキシド/パーフルオロプロピレンオキシド付加体、パーフルオロアルキルアミノオキサイド等を挙げることができるが、これらに限定されるものはない。

【0034】陽イオン性界面活性剤としては、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、ラウリルジメチルエチルアンモニウム塩、ジメチルベンジルラウリルアンモニウム塩、セチルジメチルベンジルアンモニウム塩、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウム塩、トリメチルベンジルアンモニウム塩、ヘキサデシルピリジニウム塩、ラウリルピリジニウム塩、ドデシルピコリニウム塩、ステアリルアミンアセテート、ラウリルアミンアセテート、オクタデシルアミンアセテート、モノアルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、エチレンオキシド付加型アンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、酢酸モノアルキルアンモニウム、イミダゾリニウムベタイン系、アラニン系、アルキルベタイン系、モノパーフルオロアルキルアンモニウムクロライド、ジパーフルオロアルキルアンモニウムクロライド、パーフルオロエチレンオキシド付加型アンモニウムクロライド、パーフルオロアルキルベンジルアンモニウムクロライド、テトラパーフルオロメチルアンモニウムクロライド、トリパーフルオロメチルフェニルアンモニウムクロライド、テトラパーフルオロブチルアンモニウムクロライド、酢酸モノパーフルオロアルキルアンモニウム、パーフルオロアルキルベタイン系等を挙げることができるが、これらに限定されるものはない。

【0035】両性イオン性界面活性剤としては、ベタイン、スルホベタイン、アミノカルボン酸等が挙げられ、また、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキシドとアルキルアミン又はジアミンとの縮合生成物の硫酸化又はスルホン酸化付加物等を挙げることができるが、これらに限定されるものはない。

【0036】界面活性剤の使用量は特に限定されないが、電解質溶液に対して、0.0001~20wt%程度とすることが好ましく、就中0.001~10wt%である。

【0037】また、図1(b)の状態での反応条件は、超臨界状態で反応させることを必須条件とする以外は適宜設定できる。例えば、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を選択した場合には、その臨界点である温度304.5Kかつ圧力7.387MPa以上の条件で反応させることが必須とされる。なお、二酸化炭素の場合の

反応温度は304.5 K以上である限り特に限定されないが、好ましくは304.5 K～573.2 K、最も好ましくは304.5 K～473.2 Kの範囲である。また反応圧力は7.387 MPa以上である限り特に限定されないが、好ましくは7.387 MPa～40.387 MPa、最も好ましくは7.4 MPa～20.387 MPaの範囲である。また、反応時間は、析出させようとする皮膜の厚さ等により異なり、特に限定されない。必要に応じて0.001秒～数ヶ月程度の時間が適宜設定される。

【0038】次に、実施の形態(2)を図2に示す。図2の例においては、反応前の(a)の状態では浴中に電解質溶液1と臨界点以下の物質2とを含むことは上記実施の形態(1)と同様であるが、系の圧力を上げる等して、臨界点以下の物質2を超臨界状態の物質5に移行させたときに、(b)に示すように相分離した状態となり、かつ超臨界状態の物質5の密度が電解質溶液1のそれよりも高いために、超臨界状態の物質5が電解質溶液1よりも下側に位置するようになる。この(b)の状態では電気化学的反応を行い、反応を終えた後、再び臨界点以下の状態に移行させることにより、超臨界状態の物質5が急激に気化又は液化しつつ上側の層に移動するため上記実施の形態(1)と同様に系に流れが生じ、電極4の表面が洗浄される。なお、浴中の各成分の組成、反応条件等は、上記実施の形態(1)の場合に準ずる。

【0039】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではなく、請求項に記載した範囲内において、超臨界状態とする物質、電解質溶液、界面活性剤等の組成、濃度、及び電流等の反応条件は適宜変更することができる。

【0040】(実施例1)陽極に純ニッケル板、陰極にハルセル試験用真鍮板を用い、電気メッキを行った。電解質溶液としてはニッケルワット浴を用いた。その組成を以下に示す。

(メッキ浴組成)

硫酸ニッケル 330 g/l
塩化ニッケル 80 g/l
ホウ酸 50 g/l
光沢剤 0.45 g/l
pH 4.3

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して、1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50℃(323 K)、圧力15 MPa、電流密度2 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、

つきまわり性良く均一なニッケル皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは8.0 μmであった。従来の方法である比較例1(後述)と比較し、析出速度、析出効率ともに格段の向上が見られた。また、反応終了後、減圧することにより二酸化炭素が気化し、電極が洗浄された。従来の、500 mlの水で2回のためすすぎ、流水で3分間の洗浄と、同程度の洗浄効果が得られた。

【0041】(比較例1)実施例1と同様にして、陽極に純ニッケル板、陰極にハルセル試験用真鍮板を用い、電気メッキを行った。電解質溶液としてニッケルワット浴を用いた。その組成は以下の通りである。

(メッキ浴組成)

硫酸ニッケル 330 g/l
塩化ニッケル 80 g/l
ホウ酸 50 g/l
光沢剤 0.45 g/l

pH 4.3

そして、温度50℃、電流密度2 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、つきまわり性良くニッケル皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは5.6 μmであった。

【0042】(実施例2)陽極に純銅板、陰極にハルセル試験用真鍮板を用い、電気メッキを行った。電解質溶液としてはシアン銅浴を用いた。その組成を以下に示す。

(メッキ浴組成)

シアン化第一銅 30 g/l
シアン化ナトリウム 45 g/l
(遊離シアン化ナトリウム) 15 g/l
炭酸ナトリウム 15 g/l

pH 12.5

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して、1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50℃(323 K)、圧力15 MPa、電流密度5 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、つきまわり性良く均一な銅皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは10.8 μmであった。従来の方法である比較例2(後述)と比較し、析出速度、析出効率ともに格段の向上が見られた。

【0043】(比較例2)実施例2と同様にして、陽極に純銅板、陰極にハルセル試験用真鍮板を用い、電気メッキを行った。電解質溶液としてシアン銅浴を用いた。その組成は以下の通りである。

(メッキ浴組成)

シアン化第一銅 30 g/l

シアン化ナトリウム 45 g/l
 (遊離シアン化ナトリウム) 15 g/l
 炭酸ナトリウム 15 g/l
 pH 12.5

そして、温度50℃、電流密度5 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、つきまわり性良く銅皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは8.3 μmであった。

【0044】(実施例3)陽極に亜鉛板、陰極にハルセル試験用真鍮板を用い、電気メッキを行った。電解質溶液としては亜鉛ジネート浴を用いた。その組成を以下に示す。

(メッキ浴組成)

酸化亜鉛 40 g/l
 水酸化ナトリウム 180 g/l
 pH 5.1

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50℃(323 K)、圧力15 MPa、電流密度5 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、つきまわり性良く均一な亜鉛皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは13.1 μmであった。従来する方法である比較例3(後述)と比較し、析出速度、析出効率ともに格段の向上が見られた。

【0045】(比較例3)実施例3と同様にして、陽極に亜鉛板、陰極にハルセル試験用真鍮板を用い、電気メッキを行った。電解質溶液として亜鉛ジネート浴を用いた。その組成は以下の通りである。

(メッキ浴組成)

酸化亜鉛 40 g/l
 水酸化ナトリウム 180 g/l
 pH 5.1

そして、温度50℃、電流密度5 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、つきまわり性良く亜鉛皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは8.9 μmであった。

【0046】(実施例4)陽極には銅板、陰極にはハルセル試験用真鍮板を用い、電鍍を行った。電解質溶液には硫酸銅浴を用いた。その組成を以下に示す。

(硫酸銅浴)

硫酸銅 200 g/l
 硫酸 60 g/l
 塩酸 30 mg/l
 pH 4.5

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PB

O、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50度(323 K)、圧力15 MPa、電流密度20 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に、つきまわり性良く均一な銅電鍍皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは40 μmであった。

【0047】(実施例5)陽極にはアルミニウム板、陰極にはハルセル試験用鉛板を用い、陽極酸化を行った。電解質溶液には硫酸浴を用いた。その組成を以下に示す。

(硫酸浴)

硫酸銅 200 g/l

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度15度(288 K)、圧力15 MPa、電流密度2 A/dmで30分間反応を行った。その結果、陽極表面に、均一な酸化皮膜が形成された。

【0048】(実施例6)陽極にはステンレス板、陰極には炭素板を用い、電解研磨を行った。電解質溶液には硫酸浴を用いた。その組成を以下に示す。

(硫酸浴)

硫酸 300 g/l
 リン酸 600 g/l
 クロム酸 50 g/l

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度60度(333 K)、圧力15 MPa、電流密度500 A/dmで10分間反応を行った。その結果、陽極表面において平滑化され光沢のある研磨面が形成された。

【0049】(実施例7)陽極には銅板、陰極には板厚4 mmのクロム板を用い、電解加工を行った。電解質溶液には塩化ナトリウム水溶液を用いた。その組成を以下に示す。

(液組成)

塩化ナトリウム 200 g/l

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660 g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5 wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における

電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50度(323K)、圧力15MPa、電流密度100A/dmで20分間反応を行った。その結果、陰極表面は十分にエッチングされ、中心部の厚さが550μm減少した。

【0050】(実施例8)陽極にはSUS304板、陰極には鉄板を用い、電気泳動塗装を行った。電解質溶液には日本ペイント製パワートップU-30系(pH6.5)を用いた。また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50度(323K)、圧力15MPa、電流密度20A/dmで15秒間反応を行った。その結果、陰極表面はつきまわり性良く均一に塗装された。得られた皮膜の中心部析出厚さは22μmであった。

【0051】(実施例9)陽極には純銅板、陰極にはハルセル試験用真鍮板を用い、電解精錬を行った。電解質溶液には硫酸銅浴を用いた。その組成を以下に示す。

(硫酸銅浴)

硫酸銅 200g/l
硫酸 60g/l
塩酸 30mg/l
pH 4.5

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度50度(323K)、圧力15MPa、電流密度20A/dmで10分間反応を行った。その結果、陰極表面に均一で純度の高い純銅が析出した。得られた純銅の中心部析出厚さは40μmであった。

【0052】(実施例10)素材は鉄鋼を用い、パーカライジング法化成処理を行った。液組成を以下に示す。

(液組成)

リン酸 25g/l
二酸化マンガン 1.5g/l

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度100度(378K)、圧力15MPaで60分間反応を行った。その結果、素材表面に、均一なリン酸鉄皮膜が形成された。

【0053】(実施例11)素材は亜鉛メッキをされた鉄を用い、化成処理の一つであるクロメート処理法を行った。液組成を以下に示す。

(液組成)

重クロム酸ナトリウム 10g/l
硫酸 0.5ml/l
硝酸 3ml/l
酢酸 1.5ml/l

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度32度(305K)、圧力15MPaで15秒間反応を行った。その結果、素材表面に、均一なクロメート皮膜が形成された。

【0054】(実施例12)素地にはハルセル試験用真鍮板を用い、無電解メッキを行った。メッキ浴の組成を以下に示す。

(メッキ浴組成)

硫酸ニッケル 21g/l
次亜リン酸ナトリウム 60g/l
乳酸 25g/l
プロピオン酸 3g/l
安定剤(鉛) 3mg/l
pH 4.5

また、界面活性剤として、ポリブチレンオキシド-ポリエチレンオキシドのブロックポリマー(PEO-PBO、分子量=860-b-660g/mol)を上記電解質溶液に対して1.5wt%加えた。そして、超臨界状態とする物質として二酸化炭素を用い、常圧における電解質溶液と二酸化炭素の体積比を1/2とし、温度90度(363K)、圧力15MPaで10分間反応を行った。その結果、素地表面に、つきまわり性良く均一なニッケル-リン皮膜が形成された。得られた皮膜の中心部析出厚さは4μmであった。

【0055】

【発明の効果】以上、本発明の電気化学的反応方法は、浴中に超臨界状態とした物質を含むため、イオンが拡散されて電極等の表面に効率良く供給され、反応性が高まる。また電解質溶液の使用量が少なく済むため、廃液処理の問題が解決される。さらに、反応終了後、超臨界状態の物質を気化させることにより電極等を洗浄することができ、従来の洗浄液による洗浄工程が不要となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態(1)の反応過程を示す図である。

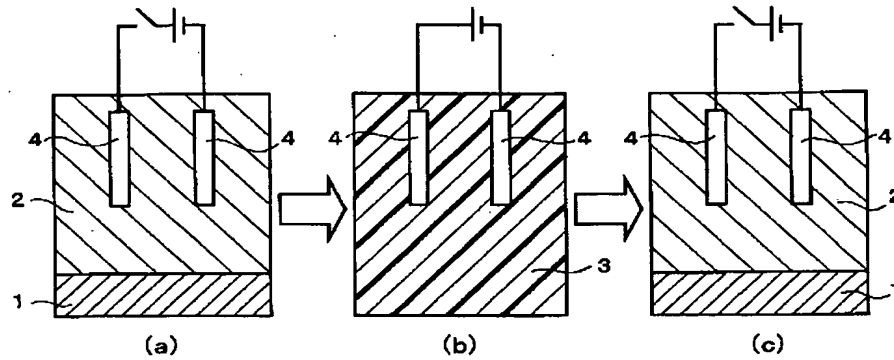
【図2】 本発明の実施の形態(2)の反応過程を示す図である。

【符号の説明】

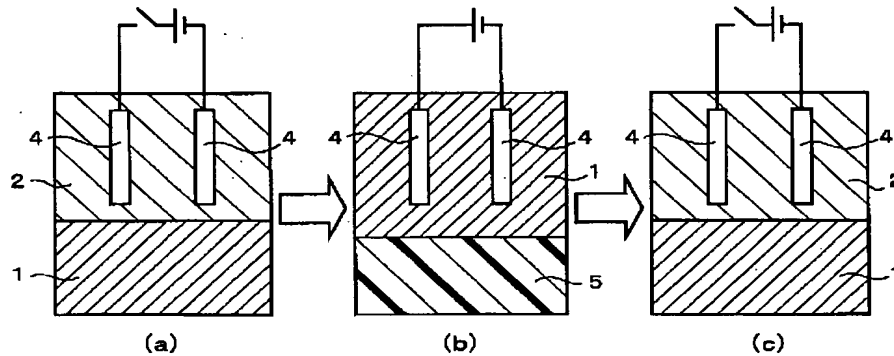
- 1 電解質溶液
2 臨界点以下の物質

- * 3 均一状態
4 電極
* 5 超臨界状態の物質

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 2 5 D 1/00	3 1 1	C 2 5 D 1/00	3 1 1
		11/04	Z
		13/10	Z
C 2 5 F 3/16		C 2 5 F 3/16	B
(72)発明者 吉田 英夫		(72)発明者 浅井 美博	
東京都東村山市久米川町 5-33-6		東京都小金井市東町 2-11-4	
(72)発明者 宮田 清蔵		(72)発明者 浅井 大恵	
東京都保谷市下保谷 3丁目18番26号		東京都小金井市東町 2-11-4	
(72)発明者 曾根 正人		F ターム(参考) 3C059 AA02 AB01 HA03	
東京都小金井市本町 3-11-8		4K022 DA01 DB01	
(72)発明者 岩尾 文子		4K023 CA09 CB01 CB03 CB21	
千葉県習志野市香澄 4-3-5-4		4K026 BA03 BA06 BB10 CA16 CA18	
		CA37	